# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-318205

(43)Date of publication of application: 16.11.2001

(51)Int.Cl.

G02B 1/11 B32B 7/02 B32B 9/00 B32B 27/00 B32B 27/30 G02B 1/10

(21)Application number: 2000-136037

(71)Applicant: BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing:

09.05.2000

(72)Inventor: ONO SHINGO

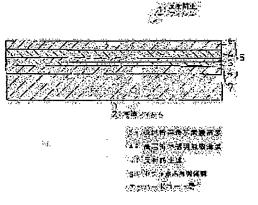
NISHIDA MITSUHIRO YOSHIKAWA MASAHITO

# (54) ANTIREFLECTION FILM

# (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low-cost antireflection film, having excellent light transmittance, high transparency, satisfactory color tone, a satisfactory coverage and a high-performance function and also superior stain-proofing property.

SOLUTION: The antireflection film 1 is obtained by forming an antireflection coating 5, consisting of an inorganic laminated film comprising high refractive index, transparent inorganic thin films 4 and a low refractive index transparent inorganic thin film 3 and having one of the thin films 4 as the top layer; and a fluorine—free organic thin film 6 as a low refractive index thin film on the inorganic laminated film; on the surface of an organic film 2 coated with an organic hard coat 7.



【物件名】

刊行物1

# 【添付書類】

刊行物1

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出關公開番号 特期2001-318205 (P2001-318205A)

(43)公開日 平成13年11月16日(2001.11.16)

| (51) Int.Cl. |       | 裁別配号 | FΙ          | ΡI       |            | テーマユード( <b>多考</b> ) |  |
|--------------|-------|------|-------------|----------|------------|---------------------|--|
| G02B         | 1/11  |      | B32B        | 7/02     | 103        | 2K009               |  |
| B32B         | 7/02  | 103  |             | 9/00     | · <b>A</b> | 4F100               |  |
|              | 9/00  |      | !           | 27/00    | 101        |                     |  |
|              | 27/00 | 101  | 1           | 27/30    | ` <b>A</b> |                     |  |
|              | 27/30 |      | G02B        | 1/10     | A          |                     |  |
|              |       |      | 存在辦水 未開求 閉求 | 項の数il OL | (全 5 頁)    | 最終更に続く              |  |

(21) 出版番号

特顧2000-136037(P2000-136037)

(22)出頃日

平成12年5月9日(2000.5.9)

(71)出版人 000005278

株式会社プリデストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 大野 信吾

東京都小平市小川東町3-5-5-833

(72) 発明者 西田 三博

東京都小平市小川東町3-5-5-409

(72)発明者 吉川 雅人

東京都小平市上水本町3-16-15-102

(74)代型人 100086911

**舟理士 重野 靭** 

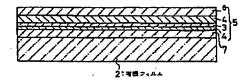
最終夏に続く

# (54) 【発明の名称】 反射防止フィルム

# (57)【要約】

【課題】 光透過性に優れ、高透明性で色調が良く、成 膜性に富み、安価で高性能な機能を有し、防汚性にも優 れた反射防止フィルムを提供する。

【解決手段】 有機フィルム2の有機系ハードコート7 を施した表面に、高屈折率透明無機薄膜4と低屈折率透 明無機準膜3との積層膜であって、高風折率透明無機薄 膜4が最安面となる無機積層膜と、この無機積層膜上の 非フッ緊系有機薄膜6の低屈折率薄膜とからなる反射防 止膜5が形成されてなる反射防止フィルム1。



3: 任政长车选项金银压器

4: 高度货中进售标题的

5:反射防止線

61 卯フッ奈草有機美蔵

て:ハードコート層

(2)

特開2001-318205

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機フィルムの表面に、少なくとも最上 層が高風折率透明無機薄膜とされた透明無機膜と該透明 無機膜上に形成された非フッ案系有機薄膜とで構成され る反射防止膜が形成されていることを特徴とする反射防 止フィルム。

【請求項2】 請求項1において、前配透明無機瞭は、 低屈折率透明無機薄膜と高屈折率透明無機薄膜とを交互 に積層した無機積層膜であり、前配非フッ素系有機薄膜 は該無機積層膜の最上層の高屈折率透明無機薄膜上に形 10 成されていることを特徴とする反射防止フィルム。

【節求項3】 請求項1又は2において、該非フッ案系 有機薄膜はシリコン樹脂又はアクリル樹脂の薄膜である ことを特徴とする反射防止フィルム。

【節求項4】 節求項1ないし3のいずれか1項において、該非フッ案系有機薄膜は膜厚50~500nmの低阻折率薄膜であることを特徴とする反射防止フィルム。 【節求項5】 節求項1ないし4のいずれか1項において、該非フッ案系有機薄膜はブラズマ重合法で成膜された薄膜であることを特徴とする反射防止フィルム。

【間求項6】 請求項1ないし4のいずれか1項において、競非フッ深系有機薄膜はウェットコーティングにより成映された薄膜であることを特徴とする反射防止フィルム

【請求項7】 請求項6において、該非フッ素系有機薄膜はウェットコーティングした後、繋、電子線、放射線 又は紫外線等により架橋することにより成膜された薄膜であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれか1項において、前配無機薄膜は、1TO、ATO、SnO; 、In 30: O, 等の透明導電膜であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれか1項において、前配透明無機膜が、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等の方法で形成された薄膜であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項10】 請求項1ないし9のいずれか1項において、該無機薄膜は凝厚50~500nmの高風折率薄膜であることを特徴とする反射防止フィルム。

【翻求項11】 翻求項1ないし10のいずれか1項に 40 おいて、腹有機フィルムは、その成膜表面に有機系ハードコートが絶されていることを特徴とする反射防止フィルム。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は反射防止フィルムに 係り、特に、光透過性に優れ、高透明性で色調が良く、 成既性に富み、安価で高性能な機能を有し、防汚性にも 優れた反射防止フィルムに関する。

[0002]

【従来の技術】OA機器のPDP (プラズマディスプレイパネル) や液晶板、車幅ないし特殊建築物の窓枠には 光の反射を防止して高い光透過性を確保するために反射 防止フィルムが適用されている。

【0003】従来、この種の用途に用いられる反射防止フィルムは、TiOz、ITO, SnOz等の屈折率の高い無機透明膜と、SiOz、MgF、等の屈折率の低い無機透明膜を有機フィルム上に積層した構成とされている。

0 【0004】また、フッ素系の有機薄膜を有機フィルム上に形成したものもある。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】フッ素系の有機薄膜は 多層化が困難であるため、従来においては、単層で反射 防止膜とされているが、単層では十分な反射防止性能を 得ることができず、実用性に劣る。

【0006】一方、TiO: 等の無機薄膜であれば、多 層に積層した反射防止膜とすることができるが、このよ うな無機系の反射防止膜は、その最安面も低組折率の無 機物質で構成されるため、反射防止性能には優れるもの の、防汚性が劣るため、更に、別途、特別な防汚処理が 必要となるという欠点がある。

【0007】また、無機系薄膜の成膜方法としては膜厚の均一性の点からスパッタリング法が用いられるが、薄膜といえどもその成膜速度は遅く、反射防止フィルムとして高価なものとなっている。一方、塗工により、TiO。やITO等の高屈折事無機充填剤を含んだ薄膜を形成する方法もあるが、無機充填剤を100%膜中に充填することはできず、屈折事や導電性などの物理的性能をパルクのものと同じ性能で引き出すことはできない。そのため、反射防止性能も上述の無機稅層タイプに比べると劣り、また、他の性能となる帯電防止性能も無機稅層タイプに比べ劣るといった問題点があった。

【0008】本発明は上記従来の問題点を解決し、光透 過性に優れ、高透明性で色調が良く、成膜性に富み、安 価で高性能な機能を有し、防汚性にも優れた反射防止フ ィルムを提供することを目的とする。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】本発明の反射防止フィル ムは、有機フィルムの表面に、少なくとも最上層が高屈 折率透明無機薄膜とされた透明無機膜と該透明無機膜上 に形成された非フッ素系有機薄膜とで構成される反射防 止膜が形成されていることを特徴とする。

【0010】本発明では、反射防止膜の最表面層として 非フッ探系有機薄膜を形成することで反射防止機能に加 えて防汚機能を付与することができる。即ち、非フッ探 系有機薄膜は防汚性に優れるため、非フッ緊系有機薄膜 を爆疫面に形成することで、防汚機能を付与することが できる。また、この非フッ案系有機環膜の直下の透明無

50 機膜は高屈折率透明無機薄膜であるので、この高屈折率

(3)

特開2001-318205

透明無機脚跤上に低屈折率の非フッ索系有機避赎を形成 することで高屈折率膜と低屈折率膜の多層化による高性 能な反射防止機能を得ることができる。

【0011】本発明において、前記透明無機膜は、低屈 折率透明無機薄膜と高屈折率透明無機薄膜とを交互に積 励した無機積層膜であり、前記非フッ案系有機薄膜は該 無機積層膜の最上層の高屈折率透明無機薄膜上に形成されていることが好ましく、このように構成することで、 高屈折率透明無機薄膜と低屈折率透明無機膜との積層構 造による光の干渉作用で光の反射を効果的に防止し、光 透過性に優れ、高透明性で色調の良い反射防止フィルム を実現できる。

【0012】この非フッ案系有機薄膜は、50~500 nmの光学的な簡厚の低屈折率薄膜であることが、光の干渉による反射防止機能と防汚機能の両立の上で好適である。また、直下の高屈折率無機薄膜の屈折率が1.8以上と高い場合、この非フッ案系有機薄膜の屈折率は1.5程度でも充分反射防止性能を導き出すことができる。

【0013】この非フッ素系有機薄膜は、プラズマ重合 20 法や、ウェットコーティング、或いはウェットコーティングした後、熟、電子線、放射線又は紫外線等により架 備する方法により成膜することができる。

[0014]

【発明の実施の形態】以下に図面を参照して本発明の反射防止フィルムの実施の形態を詳細に説明する。

【0015】図1は本発明の反射防止フィルムの実施の 形能を示す模式的な断面図である。

【0016】図示の如く、本発明の反射防止フィルム1 は、有機フィルム2上に、高風折率透明無機薄膜4と低 30 屈折率透明無機薄膜3とを、表面層が高屈折率透明無機 薄膜4となるように交互に積層した無機積層膜と、この 無機積層膜上に形成された非フッ素系有機薄膜6とから なる反射防止膜5を形成したものである。

【0017】本発明において、有機フィルム2としては、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプチレンテレフタレート、ポリメチルメタアクリレート(PMMA)、アクリル、ポリカーボネート(PC)、ポリスチレン、トリアセテート、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポ 40リエチレン、エチレン一酢酸ビニル共産合体、ポリウレタン、セロファン等、好ましくはPET、PC、PMMAの透明フィルムが挙げられる。

【0.018】有機フィルム2.0厚さは得られる反射防止フィルムの用途による要求特性(例えば、強度、薄膜性)等によって適宜決定されるが、通常の場合、 $1\,\mu$ m  $\sim 1.0\,\mathrm{mm}$ の範囲とされる。

【0019】この有機フィルム2上には、反射防止フィ 形成するのが好ましい。 ルムとして必要な耐擦傷性向上のために、ハードコート 100%又はO: -A 層7が形成されている。このハードコート材料として特 50 件とするのが好ましい。

に規定はないが、多官館アクリル樹脂、多官館シリコン 樹脂等が用いられる。これら樹脂は熱、光、電子線等で 架橋を施すことが好ましく、特に光の場合、紫外線硬化 樹脂が用いられる。

【0020】 高屈折率透別無機薄膜4としては、ITO (スポインジウム酸化物) 又は2nO、A1をドープした2nO、TiO:、SnO:、2rO等の屈折率1.8以上の薄膜を採用することができる。

【0021】ところで、有機フィルム上に透明無機薄膜を積層する方式の従来の反射防止フィルムでは、材料に十分な透明性がなく、特に400nm付近から短い変長での光の透過率が急激に下がってしまう。そのため、反射防止フィルムが黄色味がかって見えるという欠点がある。透明性の高い材料も提案されてはいるが、成膜速度が著しく遅い、或いは、350nm付近よりも波長の短い紫外線に対してかなりの光透過があるため、紫外線カット性が得られないという欠点があった。

【0022】これに対して、高屈折率透明無機薄膜の材料として400mm付近の光の透過性が高く、350mm付近及びそれ以下の光の吸収が多い材料を用いることにより、より一層優れた可視光透過性と紫外線カット性とを兼備する反射防止フィルムを実現できる。また、成膜速度の速い材料を用いることで、生産性を高めることができる。

【0023】特に、酸化亜鉛 (2n0) は、400nm 付近の光の透過性が高く、350nm付近及びそれ以下 の光の吸収が多い材料であり、かつ、成膜速度の速い材料であるため、高屈折率透明無機液膜4の材料として酸 化亜鉛を用いることにより、優れた可視光透過性と紫外 の線カット性とを兼備し、しかも生産性も良好な反射防止 フィルムを提供することができる。

【0024】一方、低屈折率透明無機萃膜3としてはSiO』、MgF』、Al。O』等の屈折率が1.6以下の低屈折率材料よりなる薄膜を採用することができる。これら高屈折率透明無機薄膜3及び低屈折率透明無機薄膜4の膜厚は光の干砂で可視光領域での反射率を下げるため、膜構成、膜組、中心液長により異なってくるが、図1に示すような3層構造の場合、有機フィルム2側の第1層(商屈折率透明無機薄膜4)が5~50nm、第2層(低屈折率透明無機薄膜3)が5~50nm、第3層(商屈折率透明無機薄膜4)が5~50nm、第3層(商屈折率透明無機薄膜4)が50~150nm程度の膜厚で形成するのが好ましい。

【0025】このような高屈折串透明無機薄膜4及び低 屈折串透明無機薄膜3は、蒸着、スペッタリング、イオンプレーティング、CVD法等により形成することができるが、特に、高屈折串透明無機薄膜としての酸化亜鉛 膜は、金属亜鉛をターゲットとする反応性スパッタ法で形成するのが好ましい。この場合、スパッタ条件は、O・100%又はO・一AェでO・40%以上の雰囲気条 体とするのが好ましい。

(4)

特開2001-318205

【0026】なお、図1に示す反射防止フィルム1の反射防止膜5は、有機フィルム2上に高屈折率透明無機薄膜4、低屈折率透明無機薄膜3、高屈折率透明無機薄膜4、非フッ案系有機薄膜6の順で合計4層積層された多層膜とされたものであるが、この反射防止膜5の無機積層膜の部分の積層構造は、最上層が高屈折率透明無機薄膜であれば良く、図示のものの他、次のようなものであっても良い。

【0027】(a) 高屈折率透明無機薄膜を1層のみ 設けたもの

- (b) 中屈折率透明無機薄膜/高屈折率透明無機薄膜の順で1 冠ずつ、合計2 層に積層したもの
- (c) 中屈折率透明無機薄膜/低屈折率透明無機薄膜/ 「高屈折率透明無機薄膜の順で1層ずつ、合計3層に積 層したもの
- (d) 低屈折率透明無機薄膜/高屈折率透明無機薄膜/低屈折率透明無機薄膜/高屈折率透明無機薄膜/両屈折率透明無機薄膜の順で 1層ずつ、合計4層に積層したもの

このような反射防止膜5の最上層として形成される非ファ深系有機薄膜6としては、ハードコートに用いられる 20ようなアクリル系樹脂、シリコン樹脂、アクリルシリコン系樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。また、防汚性、易滑性等を付与するために、ファ素系、シリコン系の添加物を加えることもある。中でも、シリコン樹脂又はアクリル樹脂が、安価であることもあり、好適である

【0028】このような非フッ菜系有機薄膜6は、一般に屈折率1.3~1.5.の低屈折率薄膜であったため、この非フッ菜系有機薄膜6を反射防止膜5の最表面層として高昂折率透明無機薄膜4上に形成することで、防汚30性及び耐擦傷性と共に優れた反射防止機能を得ることができる。

【0029】この非フッ素系有機薄膜5は、光の干渉による反射防止機能と防汚機能を両立させるためには、防汚機能を得ることができる範囲で光学的な瞑耳であることが好ましく、 $50\sim500\,\mathrm{nm}$ の範囲、例えば $500\,\mathrm{nm}$ の被長の光の $1/4\lambda$ ( $=125\,\mathrm{nm}$ )程度とするのが好ましい。

【0030】このような非フッ素系有機薄膜5は、ウェ

ットコーティング又はプラズマ電合法により成膜することができ、具体的には、次のような方法で形成される。【0031】ウェットコーティング法の場合には、アクリルモノマーをトルエンで溶液化した塗布液をグラビアコータによりコーティングし、その後乾燥する。ウェットコーティング法であれば、高速で均一に成膜できるという利点がある。特に、熱硬化系樹脂の場合、このコーティング後に150℃でキュアするのが好ましく、これにより密着性の向上、膜の硬度の上昇という効果が奏される。なお、熱硬化系樹脂以外にも電子線硬化系、放射線硬化系、紫外線硬化系など、高エネルギー線の照射により、軟硬化系はり、高いという長所を有する。また、この高エネルギー線の照射による硬化をN。雰囲気で行うことにより、吸便度をさらに高いものとすることができる。

【0032】プラズマ重合法の場合には、高周波プラズマ電力100Wで5分間という条件で成膜する。プラズマ重合法であれば、非重合性のガスでも均一に成膜できるという利点がある。

【0033】このような本発明の反射防止フィルムは、 OA機器のPDPや液晶板の前面フィルタ、或いは、車 幅や特殊建築物の窓材に適用することで、良好な光透過 性と防汚性を確保することができる。

#### [0034]

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の反射防止フィルムによれば、光透過性に優れ、高透明性で色調が良く、成膜性に富み、安価で高性能な機能を有し、防汚性にも優れた反射防止フィルムが提供される。

### 【図面の簡単な説明】

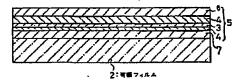
【図1】図1は本発明の反射防止フィルムの実施の形態を示す模式的な断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 反射防止フィルム
- 2 有機フィルム
- 3 低屈折率透明無機薄膜
- 4 高屈折率透明無機薄膜
- 5 反射防止膜
- 6 非フッ素系有機薄膜
- 7 ハードコート層

特開2001-318205

[図1]



3; 低阻折率透明集表等整

4; 高层折中边穿板堆砌镶

5: 反射防止降

61 カフッ京外石機解離

す:ハードコート層

フロントページの続き

(51) Int. C1. G 0 2 B 1/10

識別記号

FI G02B 1/10 テーマコード(参考)

Fターム(参考) 2K009 AA04 AA05 AA06 AA07 AA15 BB11 CC03 CC21 CC24 CC42 DD02 DD03 DD04 DD05 DD06

0007

4F100 AA00B AA21 AA25 AA28B AA33B AKOIA AKOIC AK25 AK25C AK41 AK42 AK52C AROOB BAO3 BAO7 BAIOA BA10C EH66B EJ05C EJ53C EJ54C EJ59B JG01B JL02

JLOS JMO2B JMO2C JNO1 JN01B JN08 JN18B